

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-47372

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 6/18

識別記号

庁内整理番号  
7239-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 固体電池

⑯ 特 願 昭58-154958

⑰ 出 願 昭58(1983)8月26日

⑱ 発 明 者 今 井 淳 夫 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究  
所内  
⑱ 発 明 者 佐 藤 祐 一 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究  
所内  
⑱ 発 明 者 和 田 守 叶 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究  
所内  
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

固体電池

2. 特許請求の範囲

負極に金属リチウムまたはリチウムイオン供給源となるリチウム化合物或いはリチウム合金を用いた固体電池において、電解質としてポリエチレンオキサイドメタクロイルポリマー(PMBO)とリチウム塩との錯体を用いた事を特徴とする固体電池。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明はリチウム或いはリチウムイオン供給源となるリチウム合金、リチウム化合物を負極とし、正負両極及び電解質の全てが固体により構成されたいわゆる固体電池に関し、更に詳しくはかかる固体電池の正負極間にあつてリチウムイオンのみを通過せしめ、他のイオン種及び電子、正孔を通過させない電解質を用いた固体電池に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

固体電池は液洩れがなく、容易に高い信頼性が得られる可記性があり近年注目を集めて来た。また負極に金属リチウム或いはリチウムイオン供給源となるリチウム合金、リチウム化合物を用いた電池はエネルギー密度が高く液体電解質の電池としては既に広く実用に供されている。しかし従来リチウムイオン導電性固体電解質は室温近傍において実用に充分な高い導電率を有するものに乏しく、またもつとも高導電率の鹽化リチウム $\text{Li}_2\text{N}$ (約 $10^{-8}/\text{cm}$ )においても分解電圧が低いという欠点を有する。高抵抗を克服し活物質との密着性をよくするため真空蒸着、スパッター等によつて薄膜化することは試みられている。しかし、この場合においては電解質薄膜生成後更に活物質をこれと層状に重ねて設けねばならないが、機械的圧着は電解質薄膜の損傷を招き易く、電解質の場合と同様に蒸着、スパッター、気相成長法等の膜生成法を用いねばならない。しかし、このような方法によつて多量の活物質を所望の形状に電解質膜上に設けることは困難である。また、かかる膜生

成法は膜生成時に膜構成材料の原子或いは分子を活性状態とし、このため下地となる材料との間に好ましくない化学反応を生じ易い。また装置は高価なものとなりがちである。

#### 〔発明の目的〕

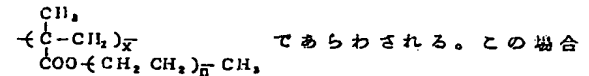
本発明は上記の欠点を克服し、充分な導電性を持つ電解質膜を活物質に簡単な手法によつて設け、且つ活物質との接着性も極めて良好な電解質を用いた固体電池を提供する事を目的とする。

#### 〔発明の概要〕

本発明は負極に金属リチウム又はリチウムイオン供給源となるリチウム化合物或いはリチウム合金を用いた固体電池において、電解質としてポリエチレンオキサイドメタクロイルポリマー(PMEO)と過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、塩化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)等のリチウム塩との錯体とを用いた固体電池である。

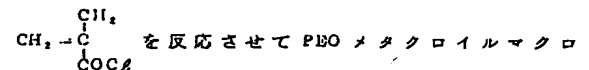
なお本発明の電解質の主要成分であるポリエチレンオキサイドメタクロイルポリマーは側鎖としてポリエチレンオキサイドの先端をCH<sub>3</sub>とするも

のを有するメタクリル酸重合体で



であらわされる。この場合  $n$  は収率が 5~8 とする事が好ましい。このようなポリマーが得られれば製法は如何なるものであつてもよいが例えば以下の如く製造される。

ポリエチレンオキサイド(PEO)CH<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H をテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、過剰の金属リチウムを加えてリチウム塩 CH<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Li とする。これに塩化メタクロイル



を反応させて PEO メタクロイルマクローマー (MEO) CH<sub>3</sub>-C(CH<sub>3</sub>)(COO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>) を得る。この

溶液中に所定量の LiClO<sub>4</sub> を加え溶媒を除去すれば常温で MEO は重合する。その後 60℃ 程度に加熱をすれば更に重合は進行し可塑性に富んだ柔いポリ MEO (PMEO)-LiClO<sub>4</sub> 複合体を得ることができる。LiClO<sub>4</sub> は重量比として 20wt% 程度までの添加が可能であるが、5~15wt% のものが高い導電率を

示しおよそ室温で  $1\sim 3 \times 10^{-2}$  S/cm であつた。なお LiClO<sub>4</sub> に替えて適当なリチウム塩例えば LiBF<sub>4</sub> 等を用いてもよいがここでは説明の便宜のため LiClO<sub>4</sub> のみを例として用いる。また膜の機械的性質を改善するために若干のメタクロイル酸を PEO 以外の側鎖を有するものに置きかえることは本発明の主旨を何ら除外するものではない。

このようにして合成した PMEO-LiClO<sub>4</sub> ハイブリッドは予じめ膜状となし電池活物質上に貼りつけてもよいが溶媒に溶解して塗布した後、溶媒を揮発させて均一な厚さを持つ膜を得てもよい。塗布する溶液は重合反応の進んだものであつても、未重合なもので塗布後重合を進行させてもよい。また電解質は可塑性粘着性に富むため活物質、電子導電材料等をこれをバインダーに用いて混練して使用してもよい。

#### 〔発明の効果〕

上述の PMEO-LiClO<sub>4</sub> (または他のリチウム塩) ハイブリッドを電解質として用いることで、電池の充放電に適した低抵抗の電解質となるばかりで

なく、膜化が簡単で大がかりな装置を要せず、またこの材料がすぐれた粘着性を有するため正負活物質を貼り合せて電池として構成することが容易である。

#### 〔発明の実施例〕

##### 実施例-1

粒径 5 乃至 20μm、平均粒径 10μm の BiI<sub>3</sub> 0.03% を固溶した PbI<sub>2</sub> 粉末に同程度の粒径の金属鉛粉 20vol% を加え、V ミキサーによりよく攪拌混合した後、4t/cm<sup>2</sup> の圧力で円板状に成形した。円板の厚さは 1mm、直径は 12mm であり、円板の裏面には裏面に細い凹凸を設けた厚さ 0.05mm の銅板を同時にプレスにより接合した。この裏面に PMEO-LiClO<sub>4</sub> の 20wt% THF 溶液を繰返し塗布し 10μm の厚さとした。溶媒を除去した後 0.2mm の厚さのリチウム板を貼りつけた。比較例として上記と同一の PbI<sub>2</sub>-Pb 粉末と Li<sub>3</sub>N 粉末、リチウム板を重ねて 4t/cm<sup>2</sup> に加圧して一体化した電池を製作した。この場合、Li<sub>3</sub>N 層は 0.3mm であつた。この 2 つの電池は共に開路電圧 1.76V であり 1mA の負

特開昭60- 47372(3)

荷抵抗では放電特性に何ら変りはなく2000時間以上の放電が可能であつた。しかし40 $\mu$ Aの放電では本発明によるものは放電初期の回路電圧が16Vであつたのに対し比較例は放電開始時1.45Vであつた。

実施例-2

予じめLiC<sub>8</sub>O<sub>4</sub>の炭酸プロピレン溶液中に浸漬して一方を正、一方を負で充電した厚さ0.1mm、2cm×2cmのポリアセチレン膜2枚を上記PMEO-9%LiC<sub>8</sub>O<sub>4</sub>のTHF溶液を塗布し乾燥した後貼り合せた。この結果3Vの電圧を示し、10 $\mu$ Aで30分間の充放電を40回以上繰返えすことが出来た。

実施例-3

下表に示す各種活物質の粉末に鱗状黒鉛末をそれぞれ15vol.%,PMEO-LiC<sub>8</sub>O<sub>4</sub>複合体(実施例1と同様)のTHFにより3倍に希釈したもの15vol.%を加え、よく混練し、これをステンレスの網状集電体(50メッシュ)を芯としてその両側に附着せしめ、THFを蒸発させて厚さ0.5mmの板状とした。一方厚さ0.2mmのLi箔に上記PMEO-LiC<sub>8</sub>O<sub>4</sub>

複合体の20wt%を含むTHFを塗布し、THFの蒸発後、上記活物質、黒鉛、PMEO、混練物板上に貼布した。これらの特性について表に示す。なお板の面積は2cm<sup>2</sup>とした。

表

活物質	開路電圧 (volt)	100K $\Omega$ 負荷の電圧 (volt)
MnO <sub>2</sub>	3.2	2.9
(CF) <sub>n</sub>	3.2	2.8
FeS <sub>2</sub>	1.6	1.5
TiS <sub>2</sub>	2.5	2.2
CuO	1.4	1.3

代理人 弁理士 則 近 憲 佑 (ほか1名)